



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 06 832 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 23 G 1/36
C 23 F 1/46
C 25 B 1/28
C 25 C 1/12

②1 Aktenzeichen: 195 06 832.7
②2 Anmeldetag: 28. 2. 95
④3 Offenlegungstag: 29. 8. 96

DE 195 06 832 A 1

⑦1 Anmelder:
Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH,
04838 Eilenburg, DE

⑦2 Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 42 11 555 C1
DE 44 19 683 A1
DE 41 37 022 A1
DE 41 37 022 A1
DE 91 07 040 U1
DD 2 11 129 B1
US 34 06 108
EP 01 38 531 A1

DEJAK, Michael: Ion Exchange + Electrowinning
Recovery at Hewlett Packard. In: Plating and Surface
Finishing, 1988, H.4, S.35-38;
Leiterplatten-Technik. In: Galvanotechnik 81, 1990,
Nr.7, S.2561-2563;
STUPAR, Max: Sulfuric/Peroxide Etchant-A Novel
Regeneration Method. In: Metal Finishing, Nr.2 1988,
S.95-99;

⑤4 Kreislaufverfahren zum Beizen von Kupfer und Kupferlegierungen

DE 195 06 832 A 1

Die Erfindung betrifft ein Kreislaufverfahren zum Beizen von Kupfer und Kupferlegierungen bei gleichzeitiger Rückgewinnung des Kupfers und Regenerierung der Beizlösungen. In den Begriff Beizen sollen nachfolgend auch alle anderen auf ähnlichen Prinzipien beruhenden chemisch abtragenden Verfahren der Oberflächenbehandlung einbezogen werden wie Brennen, Ätzen, Glänzen, Entgraten u. a. Mit dem neuen Kreislaufverfahren zum Beizen von Kupfer- und Kupferlegierungen sind oxidfreie, metallisch blanke Oberflächen zu erreichen, und es wird verhindert, daß schwer zu entsorgende, die eingelösten Metalle, unverbrauchte Beizchemikalien und deren Reaktionsprodukte enthaltende wäßrige Lösungen anfallen.

Verschiedentlich wurden bereits Recycling-Beizverfahren mit Rückgewinnung des Kupfers und Regenerierung des Beizmittels vorgeschlagen, so z. B. das Beizen mittels schwefelsaurer Peroxodisulfatlösungen, die anschließend durch elektrolytische Kupferabscheidung und anodische Reoxidation des Peroxodisulfats vollständig regeneriert werden können. Ein solches Verfahren ist in der DD 2 11 129 beschrieben. Gebeizt wird mit einer 0,15 bis 1,0 mol/l Natrium- und/oder Ammoniumperoxodisulfat sowie 2 bis 4 mol/l Schwefelsäure enthaltenden Beizlösung bei Temperaturen von 20 bis 50°C. Die dabei entstehenden erschöpften Beizlösungen mit 0,1 bis 0,65 mol/l Restperoxosulfat und 0,1 bis 0,5 mol/l Kupfersulfat wird kathodisch behandelt bis zur Abscheidung von mindestens 60% des Kupfers und anschließend anodisch mit Peroxodisulfat bis zur Ausgangskonzentration angereichert. Aus den Beispielen und der Beschreibung ist ersichtlich, daß die Hauptmenge des Kupfers in einer ungeteilten Plattenzelle abgeschieden werden sollte. Jedoch zeigte sich in der betrieblichen Praxis bald, daß eine solche Vorentkupferung bis zu Restgehalten von 2 bis 10 g/l Cu völlig unzureichend war, da es schnell zu einer Verstopfung der Kathodenräume der Persulfat-Recycling-Elektrolyse durch sich dort ablagerndes schwammiges Kupfer kommt und es trotz des vorgesehenen FreilöSENS der Kathodenräume im stromlosen Zustand mit der noch Restperoxosulfate enthaltenden erschöpften Beizlösung nicht möglich war, dieses Verfahren unter technischen Bedingungen stabil zu betreiben. Dies gelang erst durch Einsatz von Vorentkupferungszellen mit stationären oder bewegten Partikelelektroden (z. B. Rollschichtkathodenzellen), mit denen Restkupfergehalte von 0,1 bis 0,5 g/l stabil und mit vertretbaren Stromausbeuten realisiert werden können. Damit verbunden sind jedoch wesentlich höhere Aufwendungen für die Vorentkupferung, wodurch die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens besonders bei größeren Durchsatzleistungen in Frage gestellt wurde.

Einen deutlichen Fortschritt in Richtung auf eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit versprach die DE 41 37 022. Vorgeschlagen wurde ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Regenerierung schwefelsaurer, kupferhaltiger Peroxodisulfat-Beizlösungen, mit denen es durch Kombination von speziellen Elektrolyse- und Strömungsbedingungen in den Kathodenräumen der Regenerationszelle gelingt, das Restkupfer in Form von Kupferpulver abzuscheiden und mit der Zweiphasenströmung Wasserstoff-Katholyt aus den Kathodenräumen auszutragen. Der Katholyt mit einer sich im Kreislauf einstellenden stationären Konzentration wird über eine äußere Trennvorrichtung geführt, die speziell für

die Abtrennung des Wasserstoffs sowie der Kupferpartikel durch Zusammenwirken von Schwerkraft und Zentrifugalkraft ausgelegt ist. Durch diesen kontinuierlichen Feststoffaustrag aus den Kathodenräumen der Regenerationszelle gelang es, die Anforderungen an die Vorentkupferung deutlich zu verringern, da die vorentkupferte Beizlösung noch mit einem Kupferrestgehalt bis maximal 5 g/l in den Katholytkreislauf eingespeist werden sollte. Eine hinreichend stabile Betriebsweise konnte jedoch nur bei geringeren Cu-Gehalten, im Anwendungsbeispiel werden 0,5 g/l angegeben, erreicht und im Dauerbetrieb nachgewiesen werden. Der verbleibende hohe Aufwand für die Vorentkupferung begrenzt jedoch das Einsatzgebiet auf solche Anwendungen besonders in der elektronischen Industrie, bei denen man mit relativ geringen Durchsätzen an Peroxodisulfat im Bereich weniger kg/h auskommt.

Der Stand der Technik bei diesem Recycling-Beizverfahren wird deshalb dadurch gekennzeichnet, daß nach wie vor eine kostenaufwendige Vorentkupferung erforderlich ist, um über eine ausreichend lange Zeit den Gesamtprozeß stabil aufrechterhalten zu können. Bei größeren Kupfergehalten kommt es jedoch sehr schnell zu Ablagerungen innerhalb der Kathodenräume, die einen Freilöseprozeß mit peroxosulfathaltigen Beizlösungen in immer kürzeren Zeiträumen erfordern. Selbst wenn es gelänge, die maximal angegebenen Restkupfergehalte stabil und störungsfrei in der Recycling-Elektrolysezelle zu verarbeiten, wäre bei den erforderlichen Beizgeschwindigkeiten von mindestens 1 µm/min Kupferabtrag nur ein geringer Ausnutzungsgrad für das Peroxodisulfat realisierbar, der für die wirtschaftliche Durchführung des Beizverfahrens völlig unzureichend ist. Geht man z. B. von einer üblichen Natriumperoxodisulfatkonzentration von mindestens 80 g/l aus, würde die maximale Kupferkonzentration von 5 g/l bereits bei einem Ausnutzungsgrad des Peroxodisulfats von ca. 23% erreicht.

Es sind also vor allen Dingen wirtschaftliche Aspekte, die bisher den technischen Einsatz des Recycling-Beizverfahrens auf der Grundlage von Peroxodisulfaten in größerem Umfang verhindert haben. Deshalb sind auch nach wie vor solche Beizverfahren für Kupfer und Kupferlegierungen vorherrschend, die zu den eingangs erwähnten, aufwendig zu entsorgenden metallhaltigen Beizlösungen führen. Lediglich eine Rückgewinnung eines Teiles des eingelösten Kupfers mittels Kupferrückgewinnungszellen wird vielfach angewandt. Nach wie vor führt die erforderliche Entsorgung der Restlösungen und der Abwasser zu Metallschlämmen, die als Sonderabfall zu deponieren sind bzw. zu salzbelasteten Abwässern, von den zusätzlichen Aufwendungen für diese Abwasserbehandlungsverfahren mittels Fäll- und Neutralisationsprozessen ganz abgesehen. Die Reduzierung dieser verbleibenden gravierenden Umweltbelastungen bei der Beize von Kupfer und Kupferlegierungen erfordert dringend die Weiterentwicklung solcher Recycling-Beizverfahren und ihre Überleitung in die betriebliche Praxis.

Der in Anspruch 1 angegebenen Erfindung liegt das Problem zugrunde, bei gleichermaßen hohen Beizraten und Ausnutzungsgraden der regenerierten Peroxodisulfat-Beizlösung sämtliches eingelöste Kupfer ohne Vorentkupferung, in den Kathodenräumen der Peroxodisulfat-Regenerationszellen abzuscheiden und aus diesen auszutragen.

Dieses Problem wird gemäß Patentanspruch 1 durch ein Kreislaufverfahren zum Beizen von Kupfer und

Kupferlegierungen mittels Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxodisulfaten enthaltenden Beizlösungen in der Weise gelöst, daß die erschöpfte Beizlösung mit einem Kupfergehalt von 0,05 bis 0,5 mol/l ohne Vorentkupferung direkt in einen zwischen den Kathodenräumen der Recycling-Elektrolysezelle und einem äußeren Abscheidegefäß umlaufenden stationären Kreislaufkatholyten eingespeist wird, dessen Strömungsgeschwindigkeit entlang der Kathoden für den überwiegenden Teil von 95 bis 99,5% der Elektrolysedauer auf 0,05 bis 0,3 m/s eingestellt wird und lediglich in dem verbleibenden kleineren Teil der Elektrolysezeit von 0,5 bis 5% die Strömungsgeschwindigkeit in Intervallen von 5 bis 30 min periodisch auf 0,6 bis 3 m/s erhöht wird.

Diesem neuen Verfahren liegt die Erkenntnis zugrunde, daß es im Geschwindigkeitsbereich von 0,05 bis 0,3 m/s und den angegebenen sonstigen Elektrolysebedingungen sowie Konzentrationsverhältnissen zwar zu einer ausgeprägten Pulverabscheidung innerhalb der Kathodenräume kommt, daß es aber bei diesen hohen Kupferkonzentrationen trotz der die Ablösung unterstützenden Gasblasenentwicklung nicht gelingt, die Kupferpartikel mit der gleichen Geschwindigkeit, wie sie entstehen, auch mit dem Katholyt-Gasgemisch aus den Kathodenräumen auszutragen. Es kommt zu Brückenbildungen zwischen den Partikeln und zwischen Partikeln und der Kathode. Die unter diesen Bedingungen der begünstigten Kupferpulverabscheidung herrschenden Scherkräfte reichen offensichtlich nicht aus, um diese Brückenbildung zu verhindern bzw. gebildete Ablagerungen von Kupferpulver wieder abzutragen. Es kommt zu einer losen, sich durch Kupferabscheidung an den Partikeln immer mehr verfestigenden Ablagerung in den Zellen. Bereits nach kurzer Zeit steigt dadurch der Strömungswiderstand so stark an, daß die Strömungsgeschwindigkeit weiter zurückgeht und die Ablagerungen schneller zunehmen. Der bekannte Freilöseprozeß mittels erschöpfter, noch Peroxosulfate im Überschuß enthaltender Beizlösungen müßte dann in unvermeidbar kurzen Zeitintervallen wiederholt werden, um eine Verstopfung der Kathodenräume mit Kupferpulver sicher zu verhindern.

Versuche, die Elektrolyse von vornherein mit höherer Strömungsgeschwindigkeit zu betreiben und dadurch solche Ablagerungen zu vermeiden, führten gerade zu einer gegenteiligen Wirkung. Offenbar durch Verbesserung des Stofftransportes kommt man dann in Bereiche, in denen die Pulverabscheidung zurückgeht und der Kupferbelag sich zunehmend verfestigt. Der Austrag von Kupferpulver geht sogar deutlich zurück und bei weiter steigender Strömungsgeschwindigkeit kommt es zu fest haftenden Kupferabscheidungen, so daß dann überhaupt kein Pulveraustrag mehr zu beobachten ist.

Durch die beim vorgeschlagenen Verfahren erfolgende periodische, aber nur kurzzeitige Erhöhung der Geschwindigkeit wird der größte Teil des sich abgelagerten Kupferpulvers ausgetragen. Der dafür nur benötigte geringe Anteil von 0,5 bis 5% der verfügbaren Elektrolysezeit reicht andererseits nicht dazu aus, größere Kupfermengen festhaftend abzuschneiden. Wie auch aus den Beispielen ersichtlich ist, liegen nur innerhalb der vorgeschlagenen Zeitintervalle und Abstände für den Spülprozeß solche günstigen Bedingungen vor, daß trotz der hohen Kupfergehalte von mehr als 15 g/l (0,24 mol/l) der in den Katholytkreislauf eingespeisten Beizlösungen der Elektrolyseprozeß über eine ausreichend lange Zeit von 4 bis 8 h bis zum nächsten Freilösevorgang aufrechterhalten werden kann. Sowohl bei kürzeren, als

auch bei längeren Zeiträumen zwischen den Spülvorgängen bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit kommt es zu verstärkten Ablagerungen in den Kathodenräumen. Eine Zeitdauer von 3 bis 7 s, innerhalb der kurzzeitig die Strömungsgeschwindigkeit etwa verdreifacht wird, in Zeitabständen zwischen 10 und 20 min erwies sich als günstig.

Trotz der überraschend guten Wirkungsweise eines solchen Spülprozesses kommt es bei diesen hohen Kupfergehalten doch nach mehrstündigem Betrieb zu einer fester haftenden Ablagerung von Kupfer in den Kathodenräumen. Deshalb ist es unerlässlich, nach Ablauf von 4 bis 24 h Betriebsdauer die Kathodenräume freizulösen. Dazu wird in bekannter Weise bei abgeschaltetem Elektrolysestrom mit der erschöpften Beizlösung, die in der Regel noch 30 bis 60 g/l Peroxosulfate enthält, freigelöst. Dazu kann die gleiche Umlaufpumpe, die zur periodischen Spülung bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit verwendet wird, genutzt werden. Da sich das oberflächenaktive Kupferpulver gut löst, kann dieser Freilöseprozeß in nur 5 bis 10 min abgeschlossen werden. Er kann automatisch ausgelöst werden nach fest vorgegebenen Zeitintervallen oder durch die bei Ablagerung von Kupferpulver absinkende umlaufende Elektrolytmenge (z. B. Strömungswächter mit Minimalkontakt).

Zur Abtrennung des Kupferpulvers kann eine Trennvorrichtung verwendet werden, die direkt an die Katholytaustritte angeschlossen ist und die gleichzeitig die Abtrennung auch der Elektrolysegase übernimmt. Außer einer solchen kombinierten Trennvorrichtung mit zwei Fest-Flüssig-Trennstufen, wie sie in der DE 41 37 022 vorgeschlagen ist, können auch beliebige andere Trennvorrichtungen verwendet werden. Als besonders günstig erwies sich eine unmittelbar am Zellaustritt angebrachte Trennvorrichtung in Form eines Hydrozyklons, in dem sowohl die gebildeten Gase, als auch die Kupferpartikel abgetrennt werden können. Gegenüber den bekannten, mit zwei Fest-Flüssig-Trennstufen ausgestatteten kombinierten Trennvorrichtungen nach DE 41 37 022 kann das Volumen der Trennvorrichtung und damit das Katholytkreislaufvolumen bei gleicher Trennleistung stark verringert werden. Außerdem wird der Trenneffekt bei der erfindungsgemäß in Intervallen zu erhöhenden Strömungsgeschwindigkeit nicht verschlechtert, sondern durch die zunehmende Zentrifugalkraft sogar noch deutlich verbessert.

Aber auch eine solche Kombination der Abtrennung von Gas und Feststoff von der umlaufenden Katholytflüssigkeit ist keinesfalls zwingend erforderlich nicht in allen Anwendungsfällen sinnvoll. Insbesondere bei Anlagen größerer Kapazität mit mehreren Elektrolysezellen ist eine dezentrale Abtrennung der Elektrolysegase am Zellaustritt, aber eine zentrale Abtrennung der Kupferpartikel vielfach eine günstigere technische Lösung. Dabei können zur zentralen Fest-Flüssig-Trennung beliebige bekannte Trennvorrichtungen wie Filter, Zentrifugen, Hydrozyklone u. a. eingesetzt werden, ohne daß auf die speziellen und vielfach die Verwendung bekannter Trennverfahren einschränkender Erfordernisse einer gleichzeitigen Gasabtrennung Rücksicht genommen werden muß. Der somit zentral abgetrennte Katholyt kann über ein Puffergefäß in die Kathodenräume der dezentral angeordneten Elektrolysezellen rückgeführt werden.

Bei mehreren Elektrolysezellen mit separaten Trennvorrichtungen ist es auch vorteilhaft, die einzelnen Zellen nacheinander mit der verfahrensgemäß erhöhten

Strömungsgeschwindigkeit zu spülen, wozu dann für mehrere Elektrolysezellen nur eine entsprechend angesteuerte Umlaufpumpe erforderlich ist.

Bei Einspeisung einer erschöpften Beizlösung mit hohem Kupfergehalt in den Katholytkreislauf enthält der in die Anodenräume überlaufende Katholyt noch 0,5 bis 1,5 g/l Kupfer. Es hat sich überraschend gezeigt, daß es trotz dieses relativ hohen Restkupfergehaltes weder bei der Reoxidation des Peroxodisulfats, noch bei der nachfolgenden Beize zu irgendwelchen Nachteilen kommt. Ein gewisser Restkupfergehalt wirkt sich ja sogar günstig auf die erreichbare Beizgeschwindigkeit aus. Ist trotzdem ein niedrigerer Restkupfergehalt erwünscht, können mehrere Katholytumlaufsysteme nacheinander vom Katholyten durchströmt werden, bevor der Eintritt in die Anodenräume erfolgt. Dadurch kommt es zu einer weiteren Abreicherung des Restkupfers je nach der Anzahl der gekoppelten Umlaufsysteme bis unter 0,1 g/l. Eine solche Verfahrensweise ist besonders dann von Vorteil, wenn ein Teil der weitgehend entkupferten Katholytlösung zur Rückgewinnung von sich in der Beizlösung anreichernden Legierungsbestandteile, z. B. Zink oder Nickel, ausgekreist und getrennt aufgearbeitet werden soll. Es hat sich nämlich gezeigt, daß eine solche Anreicherung z. B. des Zinks bis auf ca. 20 g/l überraschenderweise mit keiner nennenswerten Ausbeuteminderung der Reoxidationsreaktion zum Peroxodisulfat verbunden ist. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die sich unter den Elektrolysebedingungen nicht metallisch abscheidenden Metalle in einer nachgeschalteten Aufarbeitungsstufe nach bekannten Verfahren rückzugewinnen. Bei der Beize von Messing z. B. kann der ausgekreiste und weitgehend entkupferte Katholyt mit Zinkpulver vom restlichen Kupfer befreit werden und einer Zinkgewinnungselektrolyse zugeführt werden. Der dort austretende und von einem Teil des Zinks befreite Katholyt wird dann wieder in den Beiz-Regenerationskreislauf eingespeist. Auch eine Extraktion von Begleitmetallen mittels organischer Extraktionsmittel nach bekannten Solventverfahren ist in einer solchen separaten Aufarbeitungsstufe möglich.

Zur Erzielung einer ausreichend hohen Stromausbeute der anodischen Peroxodisulfatbildung sind die bekannten Elektrolysebedingungen wie glattes Platin als Elektrodenmaterial, hohe anodische Stromdichte von 3 bis 10 kA/m², niedrige Temperaturen von 10 bis 40°C sowie geeignete Elektrolytzusammensetzung mit einer möglichst hohen Sulfationenkonzentration unverzichtbar. Auch eine Zugabe von bekannten potentialerhöhenden Zusätzen, vorzugsweise Thiocyanate in den Katholyten vor dessen Eintritt in die Anodenräume ist eine Grundvoraussetzung für die Erreichung ausreichend hoher Stromausbeuten.

Patentansprüche

1. Kreislaufverfahren zum Beizen von Kupfer und Kupferlegierungen mit 0,15 bis 1,0 mol/l Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxodisulfaten, 0,1 bis 6,0 mol/l Schwefelsäure und/oder 0,1 bis 1,0 mol/l Sulfaten, vorzugsweise des Natriums, enthaltenden wäßrigen Lösungen bei gleichzeitiger Rückgewinnung des Kupfers durch kathodische Abscheidung sowie des Peroxodisulfats durch anodische Regeneration an glatten Platinelektroden, **gekennzeichnet dadurch**, daß die erschöpfte Beizlösung mit einem Kupfergehalt zwischen 0,05 bis 0,5 mol/l ohne Vorentkupferung direkt in einen stationären Ka-

tholytkreislauf eingespeist wird, der zwischen einer außerhalb der Zelle angeordneten Abtrennvorrichtung für die Kupferpartikel und den durch Kationenaustauschermembranen abgetrennten Kathodenräumen der Peroxodisulfat-Recycling-Elektrolysezelle mit einer solchen Umlaufgeschwindigkeit zirkuliert, daß in den Kathodenräumen entlang der Kathoden für 95 bis 99,9% der Elektrolysedauer die Strömungsgeschwindigkeit auf 0,05 bis 0,3 m/s eingestellt wird und in der restlichen Zeit die Strömungsgeschwindigkeit in Intervallen von 5 bis 30 min periodisch auf 0,6 bis 3 m/s erhöht wird und der überlaufende, weitgehend entkupferte Kreislaufkatholyt anschließend zur Reoxidation durch die Anodenräume der Peroxodisulfat-Recycling-Elektrolysezellen geleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die zwecks Spülung erhöhte Strömungsgeschwindigkeit vorzugsweise 3 bis 7 s im Abstand von 10 bis 20 s aufrechterhalten wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Kathodenräume periodisch bei abgeschaltetem Elektrolysestrom mittels der erschöpften, noch Peroxosulfate enthaltenden Beizlösung freigelöst werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Abtrennvorrichtung für die Kupferpartikel sich unmittelbar an die Austritte der Kathodenräume anschließt und gleichzeitig für die Abtrennung der Elektrolysegase sorgt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß zur gleichzeitigen Abtrennung der Kupferpartikel und der Gase ein Hydrozyklon verwendet wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Gasabtrennung dezentral an den Katholytaustritten der Recycling-Zellen vorgenommen wird, während die Abtrennung der Kupferpartikel zentral durch eine geeignete Fest-Flüssig-Trennvorrichtung erfolgt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die erschöpfte Beizlösung vor Eintritt in die Anodenräume der Recycling-Zellen mehrere Katholyt-Umlaufsysteme mit Metallabscheidung nacheinander durchläuft.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß der weitgehend entkupferten Katholyten vor Eintritt in die Anodenräume ein potentialerhöhender Zusatz, vorzugsweise Thiocyanat zugesetzt wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil der entkupferten Katholytlösung zur Rückgewinnung sich anreichernden Legierungsbestandteile ausgekreist und einer Rückgewinnung nach bekannten Verfahren zugeführt wird.